

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

26.06.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 7月29日

REC'D 15 AUG 2003

WIPO PCT

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-219255
[ST. 10/C]: [JP 2002-219255]

出 願 人
Applicant(s): 日本ゼオン株式会社

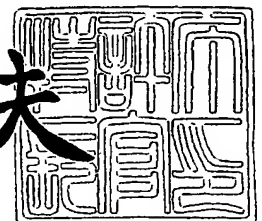
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2003年 8月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 2002NZ-31
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08G 61/08
C08F 2/02
C08F 32/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式
会社内

【氏名】 菅原 智雄

【特許出願人】

【識別番号】 000229117

【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100108419

【氏名又は名称】 大石 治仁

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 084000

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0006473

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ノルボルネン系熱可塑性樹脂、ノルボルネン系架橋樹脂、架橋樹脂複合材料および銅張り積層板の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ノルボルネン系モノマーを、メタセシス重合触媒、架橋剤および連鎖移動剤の存在下に塊状重合することを特徴とする後架橋可能な熱可塑性樹脂の製造方法。

【請求項 2】

前記架橋剤として、ラジカル発生剤を用いることを特徴とする請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂の製造方法。

【請求項 3】

前記ノルボルネン系モノマーとして、カルボン酸基または酸無水物基を有するノルボルネン系モノマーを少なくとも 1 m o l % 含むノルボルネン系モノマー混合物を使用し、前記架橋剤としてエポキシ化合物を使用することを特徴とする請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂の製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の製造方法により得られる後架橋可能な熱可塑性樹脂。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の熱可塑性樹脂を加熱溶融し、架橋する工程を有する架橋樹脂の製造方法。

【請求項 6】

請求項 4 に記載の熱可塑性樹脂を他の材料と重ね合わせ、該熱可塑性樹脂を加熱溶融し、架橋する工程を有する架橋樹脂複合材料の製造方法。

【請求項 7】

請求項 4 に記載の熱可塑性樹脂を銅箔と重ね合わせ、該熱可塑性樹脂を加熱溶融し、架橋する工程を有する架橋樹脂銅張り積層板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ノルボルネン系モノマーを塊状重合して得られる後架橋可能な熱可塑性樹脂およびその製造方法、並びに架橋樹脂、架橋樹脂複合材料および架橋樹脂銅張り積層板の製造方法に関する。

【0002】**【従来技術】**

従来から、熱可塑性ノルボルネン系樹脂を有機過酸化物などの架橋剤で架橋させてなる架橋成形品が知られている。例えば、特開平6-248164号公報には、熱可塑性水素化開環ノルボルネン系樹脂100重量部に対して、有機過酸化物0.001~30重量部、および架橋助剤を有機過酸化物1重量部に対して0.1~10重量部を添加し、均一に分散させたノルボルネン系樹脂組成物を、フィルムやプリプレグに成形し積層して、加熱加圧成形して架橋・熱融着させてなる架橋成形品が記載されている。また、この文献には、得られる架橋成形品は、耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性、耐湿性、耐水性、電気特性に優れ、層間絶縁膜、防湿層形成用フィルムなどとして有用であることも記載されている。

【0003】

しかしながら、この方法は、熱可塑性ノルボルネン系樹脂組成物溶液を基材上に塗布してシートを得た後、このシートを基材から剥離し、銅箔などと重ね合わせて熱プレスするものである。このため、工程数が多く煩雑であり、工業的生産規模で製造する上で必ずしも有利なものといえなかった。また、残存溶剤により、銅箔が剥離したり、ガスが発生してフクレなどが生じる場合があり問題となっていた。

【0004】**【発明が解決しようとする課題】**

ところで、特表平11-507962号公報には、ノルボルネン系モノマーなどの環状オレフィン類を、ルテニウムカルベン錯体および架橋剤の存在下にメタセシス重合させて、ポリシクロオレフィンを製造し、次いで、後硬化（後架橋）させる方法が開示されている。

【0005】

しかしながら、本発明者の知見によると、この方法によっては、後硬化前のノルボルネン系樹脂が熱可塑性を有しないため、得られたノルボルネン系樹脂と銅箔とを重ね合わせて熱プレスしても、後硬化前の樹脂が溶融することなく、架橋反応のみが進行する。このため、層間密着性に優れる銅張り積層板を製造することが困難であった。

【0006】

本発明は、かかる実情の下になされたものであって、ノルボルネン系モノマーを塊状重合して得られる後架橋可能な熱可塑性樹脂およびその製造方法、並びに架橋樹脂、架橋樹脂複合材料および架橋樹脂銅張り積層板の製造方法を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決すべく、ノルボルネン系モノマーをメタセシス重合触媒の存在下に塊状重合して、後架橋可能な熱可塑性樹脂を効率よく製造する方法について、鋭意研究を重ねた。

【0008】

その結果、(1) ノルボルネン系モノマーをメタセシス重合触媒の存在下に塊状重合するに際し、連鎖移動剤および架橋剤を共存させておくと、効率よく後架橋可能な熱可塑性のノルボルネン系樹脂を得ることができること、(2) この熱可塑性樹脂を加熱溶融し、架橋させることにより、高い耐熱性を有する架橋樹脂を効率よく得ることができること、(3) 前記熱可塑性樹脂を他の材料と重ね合わせ、この熱可塑性樹脂を加熱溶融・架橋させることで、密着性に優れる架橋樹脂複合材料が効率よく得られること、および(4) 前記他の材料として銅箔を用いると、銅箔とノルボルネン系樹脂との密着性に優れる架橋樹脂銅張り積層板を効率よく得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

かくして本発明の第1によれば、ノルボルネン系モノマーを、メタセシス重合触媒、架橋剤および連鎖移動剤の存在下に塊状重合することを特徴とする後架橋可能な熱可塑性樹脂の製造方法が提供される。

【0010】

本発明の熱可塑性樹脂の製造方法においては、前記架橋剤として、ラジカル発生剤を用いるのが好ましい。または、前記ノルボルネン系モノマーとして、カルボン酸基または酸無水物基を有するノルボルネン系モノマーを少なくとも1mol%含むノルボルネン系モノマー混合物を使用し、前記架橋剤としてエポキシ化合物を使用するのが好ましい。

【0011】

本発明の第2によれば、前記製造方法により得られる後架橋可能な熱可塑性樹脂が提供される。

本発明の第3によれば、本発明の熱可塑性樹脂を加熱溶融し、架橋する工程を有する架橋樹脂の製造方法が提供される。

本発明の第4によれば、本発明の熱可塑性樹脂を他の材料と重ね合わせ、該熱可塑性樹脂を加熱溶融し、架橋する工程を有する架橋樹脂複合材料の製造方法が提供される。

また、本発明の第5によれば、本発明の熱可塑性樹脂を銅箔と重ね合わせ、該熱可塑性樹脂を加熱溶融し、架橋する工程を有する架橋樹脂銅張り積層板の製造方法が提供される。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を、1) 熱可塑性樹脂およびその製造方法、2) 架橋樹脂およびその製造方法、3) 架橋樹脂複合材料の製造方法、4) 架橋樹脂銅張り積層板の製造方法に項分けして詳細に説明する。

【0013】

1) 熱可塑性樹脂およびその製造方法

本発明の熱可塑性樹脂の製造方法は、ノルボルネン系モノマーを、メタセシス重合触媒、連鎖移動剤および架橋剤の存在下に塊状重合することを特徴とする。

【0014】

(1) ノルボルネン系モノマー

本発明の製造方法に用いるノルボルネン系モノマーとしては、ノルボルネン類

、ジシクロペンタジエン類、テトラシクロドデセン類等が挙げられる。これらは、アルキル基、アルケニル基、アルキリデン基、アリール基等の炭化水素基や、極性基によって置換されていてもよい。また、ノルボルネン環の二重結合以外に、さらに二重結合を有していてもよい。

【0015】

ノルボルネン系モノマーの具体例としては、ジシクロペンタジエン、メチルジシクロペンタジエン、ジヒドロジシクロペンタジエン（トリシクロ [5. 2. 1. 0 2, 6] デカー 8-エン）等のジシクロペンタジエン類；

【0016】

テトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7] ドデカー 4-エン、9-メチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7] ドデカー 4-エン、9-エチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7] ドデカー 4-エン、9-シクロヘキシルテトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7] ドデカー 4-エン、9-シクロペンチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7] ドデカー 4-エン、9-メチレンテトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7] ドデカー 4-エン、9-エチリデンテトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7] ドデカー 4-エン、9-ビニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7] ドデカー 4-エン、9-プロペニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7] ドデカー 4-エン、9-シクロヘキセニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7] ドデカー 4-エン、9-シクロペンテニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7] ドデカー 4-エン、9-フェニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7] ドデカー 4-エン、テトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7] ドデカー 9-エン-4-カルボン酸メチル、4-メチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7] ドデカー 9-エン-4-カルボン酸メチル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7] ドデカー 9-エン-4-メタノール、テトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7] ドデカー 9-エン-4-オール、テトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7] ドデカー 9-エン-4-カルボン酸、テトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7] ドデカー 9-エン-4, 5-ジカルボン酸、テトラシ

クロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7] ドデカ-9-エン-4, 5-ジカルボン酸無水物、テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7] ドデカ-9-エン-4-カルボニトリル、テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7] ドデカ-9-エン-4-カルバルデヒド、テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7] ドデカ-9-エン-4-カルボキサミド、テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7] ドデカ-9-エン-4, 5-ジカルボン酸イミド、9-クロロテトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7] ドデカ-4-エン、4-トリメトキシシリルテトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7] ドデカ-9-エン、9-アセチルテトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7] ドデカ-4-エン等のテトラシクロドデセン類；

【0017】

2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-ヘキシル-2-ノルボルネン、5-デシル-2-ノルボルネン、5-シクロヘキシル-2-ノルボルネン、5-シクロペンチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-プロペニル-2-ノルボルネン、5-シクロヘキセニル-2-ノルボルネン、5-シクロペンテニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン、テトラシクロ [9. 2. 1. 02, 10. 03, 8] テトラデカ-3, 5, 7, 12-テトラエン (1, 4-メタノー1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロ-9H-フルオレンともいう)、テトラシクロ [10. 2. 1. 02, 11. 04, 9] ペンタデカ-4, 6, 8, 13-テトラエン (1, 4-メタノー1, 4, 4a, 9, 9a, 10-ヘキサヒドロアントラセンともいう)、5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸エチル、2-メチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、2-メチル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸エチル、酢酸5-ノルボルネン-2-イル、酢酸2-メチル-5-ノルボルネン-2-イル、アクリル酸5-ノルボルネン-2-イル、メタクリル酸5-ノルボルネン-2-イル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物、5-ノルボルネン-2-メタノール、5-

ノルボルネン-2, 3-ジメタノール、5-ノルボルネン-2, 2-ジメタノール、5-ノルボルネン-2-オール、5-ノルボルネン-2-カルボニトリル、5-ノルボルネン-2-カルバルデヒド、5-ノルボルネン-2-カルボキサミド、2-アセチル-5-ノルボルネン、3-メトキシカルボニル-5-ノルボルネン-2-カルボン酸等のノルボルネン類；

【0018】

7-オキサー-2-ノルボルネン、5-メチル-7-オキサー-2-ノルボルネン、5-エチル-7-オキサー-2-ノルボルネン、5-ブチル-7-オキサー-2-ノルボルネン、5-ヘキシル-7-オキサー-2-ノルボルネン、5-シクロヘキシル-7-オキサー-2-ノルボルネン、5-エチリデン-7-オキサー-2-ノルボルネン、5-フェニル-7-オキサー-2-ノルボルネン、7-オキサー-5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、酢酸7-オキサー-5-ノルボルネン-2-イル、メタクリル酸7-オキサー-5-ノルボルネン-2-イル等のオキサノルボルネン類；

ペンタシクロ [6. 5. 1. 13, 6. 02, 7. 09, 13] ペンタデカ-4, 10-ジエン、ペンタシクロ [9. 2. 1. 14, 7. 02, 10. 03, 8] ペンタデカ-5, 12-ジエン、ヘキサシクロ [6. 6. 1. 13, 6. 110, 13. 02, 7. 09, 14] ヘプタデカ-4-エン等の五環体以上の環状オレフィン類；等が挙げられる。

【0019】

これらのノルボルネン系モノマーは1種単独で用いることができるが、これらの2種以上を混合したノルボルネン系モノマー混合物を用いることもできる。2種以上のモノマーを併用し、そのブレンド比を変化させることで、得られる熱可塑性樹脂のガラス転移温度や溶融温度を自由に制御することが可能である。

【0020】

また本発明においては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテン、シクロドデセン、1, 5-シクロオクタジエンなどの単環シクロオレフィンおよび置換基を有するそれらの誘導体を上記ノルボルネン系モノマーに添加したノルボルネン系モノマー混合物を使用することもできる。単環シクロオレフィン類およ

びそれらの誘導体の添加量は、ノルボルネン系モノマー混合物の全量に対して、好ましくは40重量%以下、より好ましくは20重量%以下である。添加量が40重量%を超えると、塊状重合により得られる重合体が樹脂ではなく、エラストマーとなるため好ましくない。

【0021】

これらの中でも、後述する架橋剤としてエポキシ化合物を使用する場合には、ノルボルネン系モノマーとして、カルボン酸基または酸無水物基を有するノルボルネン系モノマーを1モル%以上、好ましくは5モル%以上含有するノルボルネン系モノマー混合物を使用するのが好ましい。

【0022】

(2) メタセシス重合触媒

本発明に用いるメタセシス重合触媒は、ノルボルネン系モノマーを、メタセシス開環重合させるものであれば特に限定されない。

【0023】

用いるメタセシス重合触媒としては、遷移金属原子を中心原子として、複数のイオン、原子、多原子イオンおよび／または化合物が結合してなる錯体が挙げられる。遷移金属原子としては、5族、6族および8族（長周期型周期表、以下同じ）の原子が使用される。それぞれの族の原子は特に限定されないが、5族の原子としては例えばタンタルが挙げられ、6族の原子としては、例えばモリブデンやタングステンが挙げられ、8族の原子としては、例えばルテニウムやオスミウムが挙げられる。

【0024】

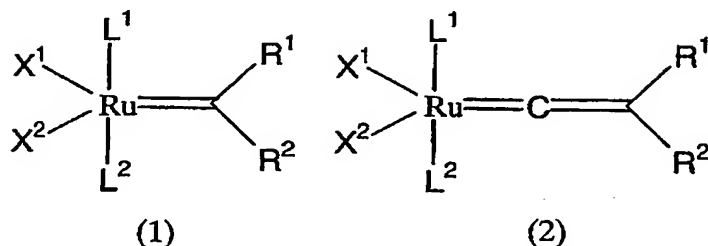
これらの中でも、8族のルテニウムやオスミウムの錯体をメタセシス重合触媒として用いることが好ましく、ルテニウムカルベン錯体が特に好ましい。ルテニウムカルベン錯体は、塊状重合時の触媒活性が優れるため、後架橋可能な熱可塑性樹脂の生産性に優れ、得られる熱可塑性樹脂の臭気（未反応の環状オレフィンに由来する）が少なく生産性に優れる。また、酸素や空気中の水分に対して比較的安定であって、失活しにくいので、大気下でも生産が可能である。

【0025】

ルテニウムカルベン錯体は、下記の式(1)または式(2)で表されるものである。

【0026】

【化1】



【0027】

式(1)および(2)において、R¹、R²は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、またはハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子若しくは珪素原子を含んでもよいC₁～C₂₀の炭化水素基を表す。X¹、X²は、それぞれ独立して任意のアニオン性配位子を示す。L¹、L²はそれぞれ独立して、ヘテロ原子含有カルベン化合物または中性電子供与性化合物を表す。また、R¹、R²、X¹、X²、L¹およびL²は、任意の組合せで互いに結合して多座キレート化配位子を形成してもよい。

【0028】

ヘテロ原子とは、周期律表第15族および第16族の原子を意味し、具体的には、N、O、P、S、As、Se原子などを挙げることができる。これらの中でも、安定なカルベン化合物が得られる観点から、N、O、P、S原子などが好ましく、N原子が特に好ましい。

【0029】

ヘテロ原子含有カルベン化合物は、カルベン炭素の両側にヘテロ原子が隣接して結合していることが好ましく、さらにカルベン炭素原子とその両側のヘテロ原子とを含むヘテロ環が構成されているものがより好ましい。また、カルベン炭素に隣接するヘテロ原子には嵩高い置換基を有していることが好ましい。

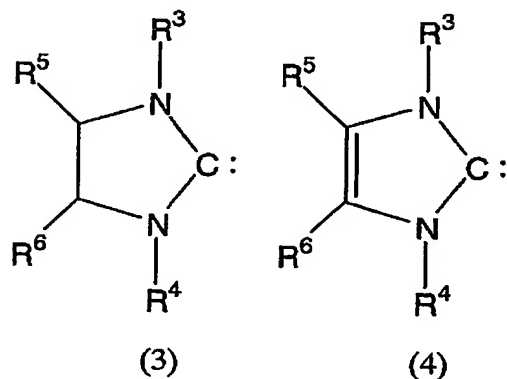
【0030】

ヘテロ原子含有カルベン化合物の例としては、下記の式(3)または式(4)

で示される化合物が挙げられる。

【0031】

【化2】



【0032】

(式中、R³～R⁶は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、またはハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子若しくは珪素原子を含んでもよいC₁～C₂₀の炭化水素基を表す。また、R³～R⁶は任意の組合せで互いに結合して環を形成してもよい。)

【0033】

前記式(3)および(4)で表される化合物の具体例としては、1,3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン、1,3-ジ(1-アダマンチル)イミダゾリジン-2-イリデン、1-シクロヘキシル-3-メシチルイミダゾール-2-イリデン、1,3-ジメシチルオクタヒドロベンズイミダゾール-2-イリデン、1,3-ジイソプロピル-4-イミダゾリン-2-イリデン、1,3-ジ(1-フェニルエチル)-4-イミダゾリン-2-イリデン、1,3-ジメシチル-2,3-ジヒドロベンズイミダゾール-2-イリデンなどが挙げられる。

【0034】

また、前記式(3)および式(4)で示される化合物のほかに、1,3,4-トリフェニル-2,3,4,5-テトラヒドロ-1H-1,2,4-トリアゾール-5-イリデン、1,3-ジシクロヘキシルヘキサヒドロピリミジン-2-イリデン、N,N,N',N'-テトライソプロピルホルムアミジニリデン、1,3,4-トリフェニル-4,5-ジヒドロ-1H-1,2,4-トリアゾール-

5-イリデン、3-(2, 6-ジイソプロピルフェニル)-2, 3-ジヒドロチアゾール-2-イリデンなどのヘテロ原子含有カルベン化合物も用い得る。

【0035】

前記式(1)および式(2)において、アニオン(陰イオン)性配位子 X^1 、 X^2 は、中心金属から引き離されたときに負の電荷を持つ配位子であり、例えば、F、Cl、Br、Iなどのハロゲン原子、ジケトネート基、置換シクロペンタジエニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基などを挙げることができる。これらの中でもハロゲン原子が好ましく、塩素原子がより好ましい。

【0036】

また、中性の電子供与性化合物は、中心金属から引き離されたときに中性の電荷を持つ配位子であればいかなるものでもよい。その具体例としては、カルボニル、アミン類、ピリジン類、エーテル類、ニトリル類、エステル類、ホスフィン類、チオエーテル類、芳香族化合物、オレフィン類、イソシアニド類、チオシアネート類などが挙げられる。これらの中でも、ホスフィン類、エーテル類およびピリジン類が好ましく、トリアルキルホスフィンがより好ましい。

【0037】

前記式(1)で表される錯体化合物としては、例えば、ベンジリデン(1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、(1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)(3-メチル-2-ブテン-1-イリデン)(トリシクロペンチルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデン(1, 3-ジメシチル-オクタヒドロベンズイミダゾール-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデン[1, 3-ジ(1-フェニルエチル)-4-イミダゾリン-2-イリデン](トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデン(1, 3-ジメシチル-2, 3-ジヒドロベンズイミダゾール-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデン(トリシクロヘキシルホスフィン)(1, 3, 4-トリフェニル-2, 3, 4, 5-テトラヒドロ-1H-1, 2, 4-トリアゾール-5-イリデン

) ルテニウムジクロリド、(1, 3-ジイソプロピルヘキサヒドロピリミジン-2-イリデン) (エトキシメチレン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド、ベンジリデン (1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン) ピリジニルルテニウムジクロリドなどのヘテロ原子含有カルベン化合物と中性の電子供与性化合物が結合したルテニウム錯体化合物;

【0038】

ベンジリデンビス (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド、(3-メチル-2-ブテン-1-イリデン) ビス (トリシクロペンチルホスフィン) ルテニウムジクロリドなどの2つの中性電子供与性化合物が結合したルテニウム化合物;

【0039】

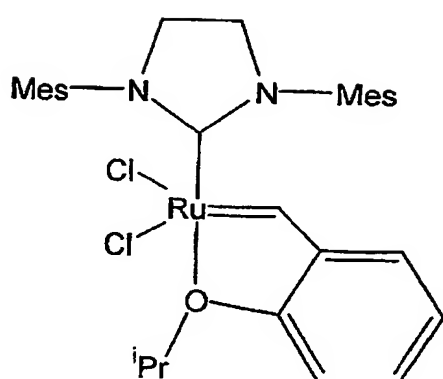
ベンジリデンビス (1, 3-ジシクロヘキシルイミダゾリジン-2-イリデン) ルテニウムジクロリド、ベンジリデンビス (1, 3-ジイソプロピル-4-イミダゾリン-2-イリデン) ルテニウムジクロリドなどの2つのヘテロ原子含有カルベン化合物が結合したルテニウム錯体化合物; などが挙げられる。

【0040】

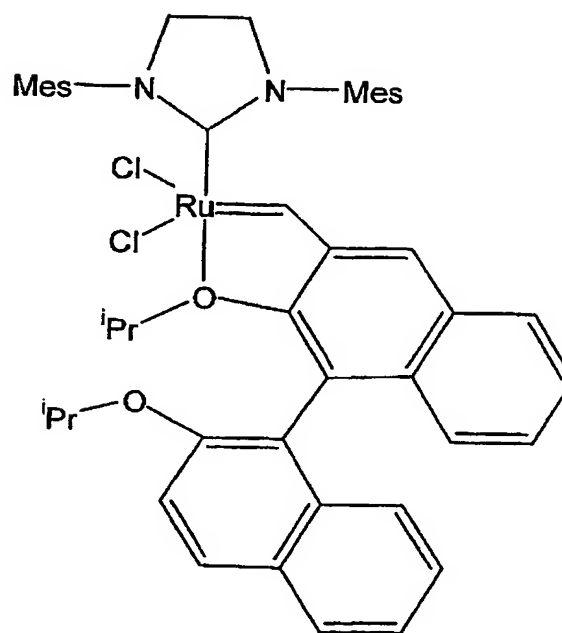
また、前記式 (1) において、 R^1 と L^1 が結合している錯体化合物として、下記の (5) ~ (7) で表される化合物が挙げられる。

【0041】

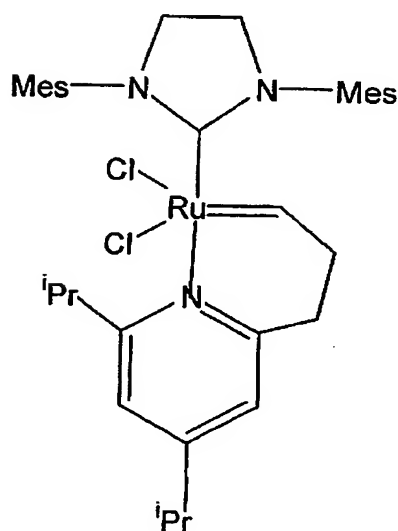
【化3】



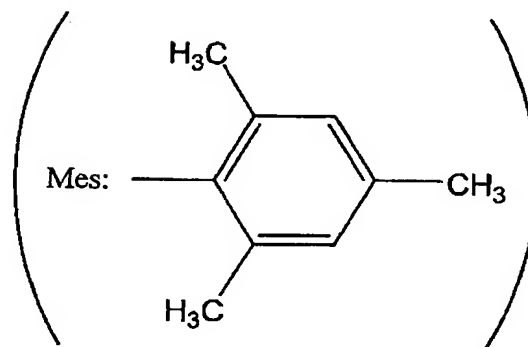
(5)



(6)



(7)



【0042】

前記式(2)で表される錯体化合物としては、例えば、(1,3-ジメチルイミダゾリジン-2-イリデン)(フェニルビニリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、(t-ブチルビニリデン)(1,3-ジイソプロピル-4-イミダゾリジン-2-イリデン)(トリシクロペンチルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ビス(1,3-ジシクロヘキシル-4-イミダゾリジン-2-イリデン)フェニルビニリデンルテニウムジクロリドなどが挙げられる。

【0043】

これらのルテニウム錯体触媒は、例えば、Org. Lett., 1999年, 第1巻, 953頁、Tetrahedron. Lett., 1999年, 第40巻, 2247頁などに記載された方法によって製造することができる。

【0044】

メタセシス重合触媒の使用量は、(触媒中の金属原子：環状オレフィン)のモル比で、通常1：2, 000～1：2, 000, 000、好ましくは1：5, 000～1：1, 000, 000、より好ましくは1：10, 000～1：500, 000の範囲である。

【0045】

メタセシス重合触媒は必要に応じて、少量の不活性溶剤に溶解して使用することができる。かかる溶媒としては、例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタンなどの鎖状脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン、ジシクロヘプタン、トリシクロデカン、ヘキサヒドロインデンシクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；ニトロメタン、ニトロベンゼン、アセトニトリルなどの含窒素炭化水素；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどの含酸素炭化水素；などが挙げられる。これらの中では、工業的に汎用な芳香族炭化水素や脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素の使用が好ましい。また、メタセシス重合触媒としての活性を低下させないものであれば、液状の老化防止剤、可塑剤やエラストマーを溶剤として用いてもよい。

【0046】

メタセシス重合触媒は、重合活性を制御したり、重合反応率を向上させる目的で、活性剤（共触媒）と併用することもできる。活性剤としては、アルミニウム、スカンジウム、スズの（部分）アルキル化物、（部分）ハロゲン化物、（部分）アルコキシ化物および（部分）アリアルオキシ化物などを例示することができる（ここで「部分」は同時に複数の化合物となってもよいことを意味する）

【0047】

活性剤の具体例としては、トリアルコキシアルミニウム、トリフェノキシアルミニウム、ジアルコキシアルキルアルミニウム、アルコキシジアルキルアルミニウム、トリアルキルアルミニウム、ジアルコキシアルミニウムクロリド、アルコキシアルキルアルミニウムクロリド、ジアルキルアルミニウムクロリド、トリアルコキシスカンジウム、テトラアルコキシチタン、テトラアルコキシスズ、テトラアルコキシジルコニウムなどが挙げられる。

活性剤の使用量は、(メタセシス重合触媒中の金属原子：活性剤)のモル比で、通常、1：0.05～1：100、好ましくは1：0.2～1：20、より好ましくは1：0.5～1：10の範囲である。

【0048】

また、メタセシス重合触媒として、5族および6族の遷移金属原子の錯体を用いる場合には、メタセシス重合触媒および活性剤は、いずれもモノマーに溶解して用いる方が好ましいが、生成物の性質を本質的に損なわない範囲であれば少量の溶剤に懸濁または溶解させて用いることができる。

【0049】

(3) 連鎖移動剤

本発明に用いる連鎖移動剤は、一般に分子量を調節する目的で重合反応系に添加されるものである。連鎖移動剤の存在下に重合することにより、熱可塑性の樹脂を得ることができる。

【0050】

連鎖移動剤としては、例えば、炭素-炭素二重結合を有する化合物を用いることができる。その具体例としては、1-ヘキセン、2-ヘキセンなどの脂肪族オレフィン類；スチレン、ビニルスチレン、スチルベンなどの芳香族オレフィン類；ビニルシクロヘキサンなどの脂環式オレフィン類；エチルビニルエーテルなどのビニルエーテル類；メチルビニルケトンなどのビニルケトン類；酢酸アリル、アリルメタクリレートなどのエチレン性不飽和エステル類；などが挙げられる。

【0051】

連鎖移動剤の添加量は、前記ノルボルネン系モノマー全体に対して、通常 0.01～10 重量%、好ましくは 0.1～5 重量%である。連鎖移動剤の添加量がこの範囲であるときに、重合反応率が高く、しかも後架橋可能な熱可塑性樹脂を効率よく得ることができる。

【0052】

(4) 架橋剤

本発明に用いる架橋剤は、本発明の熱可塑性樹脂の官能基と架橋反応して架橋樹脂を生じせしめるものである。官能基としては、例えば、炭素-炭素二重結合、カルボン酸基、酸無水物基、水酸基、アミノ基、活性ハロゲン原子、エポキシ基などが挙げられる。

【0053】

架橋剤としては、例えば、ラジカル発生剤、エポキシ化合物、イソシアネート基含有化合物、カルボキシル基含有化合物、酸無水物基含有化合物、アミノ基含有化合物、含硫黄有機化合物、ルイス酸などが挙げられる。これらの架橋剤は 1 種単独で、あるいは 2 種以上を組み合わせ用いることができる。これらの中でも、ラジカル発生剤、エポキシ化合物、イソシアネート基含有化合物、カルボキシル基含有化合物、酸無水物基含有化合物の使用が好ましく、ラジカル発生剤、エポキシ化合物、イソシアネート基含有化合物の使用がより好ましく、ラジカル発生剤またはエポキシ化合物の使用が特に好ましい。

【0054】

ラジカル発生剤としては、例えば、有機過酸化物やジアゾ化合物などが挙げられる。有機過酸化物としては特に限定されないが、例えば、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、*p*-メンタンヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシドなどのヒドロペルオキシド類；ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、 α, α' -ビス(*t*-ブチルペルオキシ-*m*-イソプロピル)ベンゼン、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサンなどのジアルキルペルオキシド類；ジプロピオニルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシドなどのジアシルペルオキシド類；2,5-ジメチル-2,

5-ジ (t-ブチルペルオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルペルオキシ) ヘキシ-3, 1, 3-ジ (t-ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼンなどのペルオキシケタール類; t-ブチルペルオキシアセテート、t-ブチルペルオキシベンゾエートなどのペルオキシエステル類; t-ブチルペルオキシイソプロピルカルボナート、ジ (イソプロピルペルオキシ) ジカルボナートなどのペルオキシカルボナートなどのケトンペルオキシド類; t-ブチルトリメチルシリルペルオキシドなどのアルキルシリルペルオキサシド; などが挙げられる。中でも、メタセシス重合反応に対する障害が少ない点で、ジアルキルペルオキシドが好ましい。

【0055】

ジアゾ化合物としては、例えば、4, 4'-ビスアジドベンザル (4-メチル) シクロヘキサノン、4, 4'-ジアジドカルコン、2, 6-ビス (4'-アジドベンザル) シクロヘキサノン、2, 6-ビス (4'-アジドベンザル) -4-メチルシクロヘキサノン、4, 4'-ジアジドジフェニルスルホン、4, 4'-ジアジドジフェニルメタン、2, 2'-ジアジドスチルベンなどが挙げられる。

【0056】

エポキシ化合物としては、例えば、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、クレゾール型エポキシ化合物、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、臭素化ビスフェノールA型エポキシ化合物、臭素化ビスフェノールF型エポキシ化合物、水素添加ビスフェノールA型エポキシ化合物などのグリシジルエーテル型エポキシ化合物; 脂環式エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、グリシジリアミン型エポキシ化合物、イソシアヌレート型エポキシ化合物などの多価エポキシ化合物; などの分子内に二以上のエポキシ基を有する化合物が挙げられる。

【0057】

イソシアネート基含有化合物としては、例えば、パラフェニレンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの分子内に二以上のイソシアネート基を有する化合物が挙げられる。

【0058】

カルボキシル基含有化合物としては、例えば、フマル酸、フタル酸、マレイン酸、トリメリット酸、ハイミック酸、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバチン酸、シアヌル酸などが挙げられる。

酸無水物基含有化合物としては、例えば、無水フタル酸、無水ピロペリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、ナジック酸無水物、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸無水物、無水マレイン酸変性ポリプロピレンなどが挙げられる。

【0059】

ルイス酸としては、例えば、四塩化珪素、塩酸、硫酸、塩化第二鉄、塩化アルミニウム、塩化第二スズ、四塩化チタンなどが挙げられる。

アミノ基含有化合物としては、例えば、トリメチルヘキサメチレンジアミン、エチレンジアミン、1, 4-ジアミノブタンなどの脂肪族ジアミン類；トリエチレンテトラミン、ペンタエチレンヘキサミン、アミノエチルエタノールアミンなどの脂肪族ポリアミン類；フェニレンジアミン、4, 4'-メチレンジアニリン、トルエンジアミン、ジアミノジトリルスルホンなどの芳香族アミン類；などが挙げられる。

【0060】

上記の含硫黄有機化合物としては、例えば、テトラメチルチウラムジサルファイド、テトラエチルチウラムジサルファイド、テトラブチルチウラムジサルファイド、ジペンタメチレンチウラムテトラサルファイドなどのチウラム類；Se-ジエチルジチオカーバメート、Te-ジエチルジチオカーバメート、Se-ジメチルジチオカーバメートなどのジチオ酸塩類；モルホリンジサルファイド、アルキルフェノールジサルファイドなどが挙げられる。

【0061】

本発明においては、熱可塑性樹脂のどの場所（架橋部位）で架橋させるかにより、用いる架橋剤を使い分けることができる。例えば、炭素-炭素二重結合部分で架橋させる場合にはラジカル発生剤を使用することができる。また、カルボン酸基や酸無水物基を有する熱可塑性樹脂を架橋させる場合にはエポキシ化合物を

使用することができ、水酸基を有する熱可塑性樹脂を架橋させる場合には、イソシネート基を含有する化合物を使用でき、エポキシ基を含有する熱可塑性樹脂を架橋させる場合には、カルボキシル基含有化合物や酸無水物基含有化合物を使用することができる。その他、カチオンの架橋させたい場合には、ルイス酸を架橋剤として使用することもできる。

【0062】

架橋剤の使用量は特に限定されず、用いる架橋剤の種類に応じて、適宜設定することができる。例えば、架橋剤としてラジカル発生剤を使用する場合には、架橋剤の使用量は、ノルボルネン系モノマー100重量部に対して、通常0.1～10重量部、好ましくは0.5～5重量部である。また、架橋剤としてエポキシ化合物を使用する場合には、ノルボルネン系モノマー100重量部に対して、通常1～100重量部、好ましくは5～50重量部である。架橋剤の添加量があまりに少ないと架橋が不十分となり、高い架橋密度の架橋樹脂が得られなくなるおそれがある。使用量が多すぎる場合には、架橋効果が飽和する一方で、所望の物性を有する熱可塑性樹脂および架橋樹脂が得られなくなるおそれがある。

【0063】

また、本発明においては、架橋効果を向上させるために、架橋助剤を架橋剤とともに併用することができる。架橋助剤としては、公知の架橋助剤、例えば、p-キノンジオキシムなどのジオキシム化合物；ラウリルメタクリレートなどのメタクリレート化合物；エチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどのアクリレート化合物；ジアリールフマレートなどのフマル酸化合物；ジアリールフタレートなどのフタル酸化合物、トリアリールシアヌレートなどのシアヌル酸化合物；マレイミドなどのイミド化合物；無水マレイン酸などの酸無水物；ジビニルベンゼン、ビニルトルエンなどの芳香族ビニル化合物；などが挙げられる。架橋助剤の使用量は特に制限されないが、ノルボルネン系モノマー100重量部に対して、通常0～100重量部、好ましくは0～50重量部である。

【0064】

(5) 後架橋可能な熱可塑性樹脂

前記モノマー混合物、メタセシス重合触媒、連鎖移動剤および架橋剤を含有してなる反応液を調製し、該反応液を所定温度に加熱してメタセシス開環重合することにより、後架橋可能な熱可塑性樹脂を製造することができる。

【0065】

反応液の調製法に特に制約はないが、例えば、ノルボルネン系モノマー（以下、「モノマー液」という場合がある。）と、メタセシス重合触媒を適当な溶媒に溶解若しくは分散させた溶液（触媒液）とを別々に調製し、反応させる直前に混合して調製する方法が挙げられる。この場合、連鎖移動剤および架橋剤はモノマー液に添加してもよいし、触媒液に添加してもよい。また、これらをモノマー液と触媒液とを混合して得られる反応液に添加することもできる。

【0066】

また、反応液には、各種の添加剤、例えば強化材、改質剤、酸化防止剤、難燃剤、充填剤、着色剤、光安定剤などを含有させることができる。これらのルイス酸や添加剤は、予めモノマー液または触媒液に溶解または分散させることができる。

【0067】

強化材としては、例えば、ガラス繊維、ガラス布、紙基材、ガラス不折布などが挙げられる。改質剤としては、例えば、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレンーブタジエン共重合体（SBR）、スチレンーブタジエンスチレンブロック共重合体（SBS）、スチレンーイソプレネースチレン共重合体（SIS）、エチレンープロピレングエンターポリマー（EPDM）、エチレンー酢酸ビニル共重合体（EVA）およびこれらの水素化物などのエラストマーなどが挙げられる。酸化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系、リン系、アミン系などの各種のプラスチック・ゴム用酸化防止剤などが挙げられる。これらの酸化防止剤は単独で用いてもよいが、二種以上を組合せて用いることが好ましい。

【0068】

難燃剤としては、リン系難燃剤、窒素系難燃剤、ハロゲン系難燃剤、水酸化アルミニウムなどの金属水酸化物系難燃剤などが挙げられる。難燃剤は単独で用い

てもよいが、二種以上を組合せて用いることが好ましい。充填剤としては、例えば、ガラス粉末、カーボンブラック、タルク、炭酸カルシウム、雲母などの無機質充填剤などが挙げられる。また充填剤は、シランカップリング剤などで表面処理したものをを用いることもできる。着色剤としては、染料、顔料などが用いられる。染料の種類は多様であり、公知のものを適宜選択して使用すればよい。また、顔料としては、例えば、カーボンブラック、黒鉛、黄鉛、酸化鉄黄色、二酸化チタン、酸化亜鉛、四酸化三鉛、鉛丹、酸化クロム、紺青、チタンブラックなどが挙げられる。光安定剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、サリシレート系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、オギザニリド系紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系紫外線吸収剤、ベンゾエート系紫外線吸収剤などが挙げられる。

これらの添加剤の使用量は、前記熱可塑性樹脂 100 重量部に対して、通常 0.001～100 重量部である。

【0069】

メタセシス開環重合の方法としては、例えば、(a) 成型型に反応液を注入して硬化させる方法、(b) 反応液をキャリアー上に注ぐかまたは塗布し、モノマー液を重合硬化させる方法、などが挙げられる。

【0070】

(a) の方法に用いる成形法としては、注入、射出、注型、回転、遠心、押出、引拔、射出圧縮、ハンドレイアップなどの成形法が挙げられるが、通常は成型型を用いる成形法である。

【0071】

用いる成型型としては、従来公知の成型型、例えば、割型構造すなわちコア型とキャビティー型を有する成型型を用いることができ、それらの空隙部（キャビティー）に反応液を注入して塊状重合させる。コア型とキャビティー型は、目的とする成形品の形状にあった空隙部を形成するように作製される。また、成型型の形状、材質、大きさなどは特に制限されない。

【0072】

(b) の方法に用いるキャリアーに用いられる材料としては、例えば、ポリエ

チレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンナフタレート、ポリアリレート、ナイロンなどの熱可塑性樹脂；鉄、ステンレス、銅、アルミニウム、ニッケル、クロム、金、銀などの金属材料；などが挙げられる。

【0073】

モノマー液のキャリアー表面への塗布方法は特に制限されず、例えば、スプレーコート法、ディップコート法、ロールコート法、カーテンコート法、ダイコート法、スリットコート法などの公知の塗布方法が挙げられる。ガラスクロスなどの強化材を用いる場合は、予め型内やキャリアー上に強化材をセットしておき、反応液を強化材に含浸させてから重合硬化させてもよい。

【0074】

重合反応は発熱反応であり、一旦塊状重合が開始すると、反応液の温度が急激に上昇し、短時間（例えば、10秒～5分程度）で140～230℃のピーク温度に到達する。重合反応時の最高温度があまりに高くなると、重合反応のみならず、架橋反応も進行して、後架橋可能な熱可塑性樹脂が得られないおそれがある。したがって、重合反応のみを完全に進行させ、架橋反応が進行しないようにするためには、塊状重合のピーク温度を、好ましくは200℃以下、より好ましくは170℃未満に制御する必要がある。

【0075】

重合反応熱による過熱を防止する手法としては、(i) 反応遅延剤を反応液に添加することにより、ゆっくりと反応させる方法、(ii) 得られる成形品の形状をシート状やフィルム状などの反応熱が逃げやすいものにする方法、などが挙げられる。

【0076】

本発明の製造方法は、(ii) の方法や前記 (b) の方法により、厚さが15 mm以下、好適には10 mm以下、より好適には5 mm以下のフィルム状の熱可塑性樹脂を製造する場合に、好ましく適用することができる。これらの方法によれば、積層フィルム、熱可塑性プリプレグなどの電気絶縁用途の製品を生産性よく得ることができる。

【0077】

前記(i)の方法で用いる反応遅延剤としては、例えば、1, 5-ヘキサジエン、2, 5-ジメチル-1, 5-ヘキサジエン、(シス, シス)-2, 6-オクタジエン、(シス, トランス)-2, 6-オクタジエン、(トランス, トランス)-2, 6-オクタジエンなどの鎖状1, 5-ジエン化合物; 1, 5-シクロオクタジエン、1, 5-ジメチル-1, 5-シクロオクタジエン、(シス, トランス)-1, 5, 9-シクロドデカトリエン、4-ビニルシクロヘキセン、ジペンテンなどの単環式化合物; 5-ビニル-2-ノルボルネン、5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、5-(1-プロペニル)-2-ノルボルネンなどの多環式1, 5-ジエン化合物; などの分子内に1, 5-ジエン骨格を有する反応遅延剤; (トランス)-1, 3, 5-ヘキサトリエン、(シス)-1, 3, 5-ヘキサトリエン、(トランス)-2, 5-ジメチル-1, 3, 5-ヘキサトリエン、(シス)-2, 5-ジメチル-1, 3, 5-ヘキサトリエン、1, 3, 5-シクロヘプタトリエンなどの鎖状および環式化合物などの1, 3, 5-トリエン骨格を有する反応遅延剤; トリフェニルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、アニリンなどのルイス塩基; などが挙げられる。

【0078】

反応遅延剤の添加割合は、モノマー液に対して0.001~5重量%、好ましくは0.002~2重量%の範囲である。反応遅延剤の添加割合が0.001重量%未満であると、反応遅延効果が発揮されない。逆に5重量%を超える場合には、重合物に残存する反応遅延剤によって物性が低下したり、重合反応が十分に進行しなくなるおそれがある。

【0079】

また、前記(ii)の方法による場合には、ガラス板や金属板などの板状成型型と所定の厚みのスペーサーとを用意し、スペーサーを2枚の板状成型型で挟んで形成される空間内に反応液を注入することにより、シート状またはフィルム状の熱可塑性樹脂成形物を得ることができる。

【0080】

成形型内の空隙部へ注入される前の反応液の温度は、好ましくは $20\sim 80^{\circ}\text{C}$ である。反応液をキャビティー内に充填する際の充填圧力（射出圧）は、通常 $0.01\sim 10\text{MPa}$ 、好ましくは $0.02\sim 5\text{MPa}$ である。充填圧力が低すぎると、キャビティー内周面に形成された転写面の転写が良好に行われられない傾向にあり、充填圧が高すぎると、成形型の剛性を高くしなければならず経済的ではない。型締圧力は通常 $0.01\sim 10\text{MPa}$ の範囲内である。重合時間は適宜選択すればよいが、通常、 $10\text{秒}\sim 20\text{分}$ 、好ましくは5分以内である。

【0081】

塊状重合により得られる樹脂が、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素系溶媒に溶解することで、この樹脂が熱可塑性樹脂であることを確認することができる。すなわち、得られた樹脂が芳香族炭化水素系溶媒に溶解するものであれば、熱可塑性樹脂であり、溶解しないものであれば、架橋樹脂であることがわかる。

【0082】

本発明の熱可塑性樹脂は残留モノマーが少ない。すなわち、重合反応率が高いので、モノマーに由来する臭気により、作業環境が悪化することがない。本発明の熱可塑性樹脂の重合反応率は、通常 90% 以上、好ましくは 95% 以上、より好ましくは 97% 以上である。熱可塑性樹脂の重合反応率は、例えば、熱可塑性樹脂をトルエンに溶解して得られた溶液をガスクロマトグラフィーにより分析することで求めることができる。

【0083】

本発明の熱可塑性樹脂は、全体が後架橋可能な熱可塑性樹脂でなくてもよく、一部分が架橋樹脂になっているものであってもよい。すなわち、ノルボルネン系モノマーを塊状重合してシート状またはフィルム状の樹脂成形物を得る場合に、該成形物の中心部分は重合反応熱が発散しにくいので、部分的に重合反応温度が高く（ 170°C 以上）なる場合があるが、このような場合であっても、少なくとも表面部分が後架橋可能な熱可塑性樹脂であればよい。

【0084】

また、本発明の熱可塑性樹脂は、メタセシス開環重合がほぼ完全に進行して得

られるものであるので、熱可塑性樹脂成形物の保存中にメタセシス開環重合が進行しにくく、架橋反応も進行しない。従って、熱可塑性樹脂成形物の表面硬度が保存中に変化しにくく、保存安定性に優れる。

【0085】

2) 架橋樹脂の製造方法

本発明の架橋樹脂の製造方法は、本発明の熱可塑性樹脂を加熱溶解し、架橋する工程を有することを特徴とする。すなわち、本発明の熱可塑性樹脂を加熱して溶解させ、さらに加熱を継続することで架橋反応を進行させて架橋樹脂を得ることができる。熱可塑性樹脂を加熱溶解し、架橋させるときの温度は、前記塊状重合時のピーク温度より20℃以上高いのが好ましい。熱可塑性樹脂を加熱溶解し、架橋させるときの温度は通常170～250℃、好ましくは180～220℃である。また、加熱溶解・架橋する時間は特に制約されないが、通常数分から数時間である。

【0086】

熱可塑性樹脂を加熱溶解し、架橋させる方法としては、熱可塑性樹脂が溶解して架橋するものであれば特に制約されない。熱可塑性樹脂がシート状またはフィルム状の成形物である場合には、該成形物を必要に応じて複合し、熱プレスする方法が好ましい。熱プレスするときの圧力は、通常0.5～20MPa、好ましくは3～10MPaである。熱プレスする方法は、例えば、平板成形用のプレス枠型を有する公知のプレス機を用いて行なうことができ、生産性に優れる。

【0087】

3) 架橋樹脂複合材料の製造方法

本発明の架橋樹脂複合材料は、本発明の熱可塑性樹脂を他の材料と重ね合わせ、前記熱可塑性樹脂を加熱溶解し、架橋させることにより製造することができる。前記熱可塑性樹脂を加熱溶解し、架橋させる方法としては特に制限されないが、生産性よく架橋樹脂複合材料を製造する上では、熱可塑性樹脂と他の材料とを重ね合わせたものを熱プレスする方法が好ましい。熱プレスの条件は、前記架橋樹脂を製造する場合と同様である。

【0088】

前記他の材料としては、例えば、銅箔、導電性ポリマーフィルム、他の熱可塑性樹脂フィルムなどが挙げられる。銅箔を用いる場合には、以下に述べる架橋樹脂銅張り積層板を得ることができる。

【0089】

4) 架橋樹脂銅張り積層板の製造方法

本発明の銅張り積層板の製造方法は、本発明の熱可塑性樹脂に銅箔を重ね合わせて、熱可塑性樹脂を加熱溶融し、架橋することを特徴とする。前記熱可塑性樹脂を加熱溶融し、架橋する方法としては特に制限されないが、生産性よく架橋樹脂複合材料を製造する上では、熱可塑性樹脂と銅箔とを重ね合わせたものを熱プレスする方法が好ましい。熱プレスの条件は、前記架橋樹脂を製造する場合と同様である。

【0090】

用いる銅箔としては、通常の銅張り積層板に使用されるものであれば特に制限されず、その厚みや粗化状態は使用目的に応じて適宜選定することができる。また、銅箔の表面はシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、各種接着剤などで処理されていてもよい。

【0091】

熱可塑性樹脂と銅箔とを重ね合わせて熱プレスを行なうと、熱可塑性樹脂が一旦溶融して銅箔と接着し、その後架橋反応が進行して架橋樹脂となる。本発明の製造方法によれば、架橋樹脂と銅箔とが強固に接合してなる架橋樹脂銅張り積層板を得ることができる。得られる架橋樹脂銅張り積層板の銅箔の引き剥がし強さは、JIS C5012に基づいて測定した値で、好ましくは1.0 kN/m以上、より好ましくは1.2 kN/m以上である。

【0092】

【実施例】

次に実施例および比較例を挙げ、本発明を更に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。また、以下の実施例および比較例において、「部」は特に断りのない限り、重量基準である。

【0093】

実施例 1

ガラス製フラスコ中で、ベンジリデン（1，3－ジメシチルイミダゾリジン－2－イリデン）（トリシクロヘキシルホスフィン）ルテニウムジクロリド 51 部と、トリフェニルホスフィン 79 部とを、トルエン 952 部に溶解させて触媒液を調製した。

【0094】

100 ml のポリエチレン製の瓶（外径 50 mm）に、テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7] ドデカー 4－エン 38. 5 部および 5－エチリデン－2－ノルボルネン 18. 5 部からなるモノマー液、連鎖移動剤としてスチレン 0. 39 部、架橋剤としてジ－t－ブチルペルオキシド 0. 51 部、および上記触媒液 0. 197 部を攪拌しながら加えて、混合液 1 を調製した。

【0095】

次いで、この混合液 1 を金型内に圧送した。ここで、金型として、2. 2 mm × 120 mm × 120 mm の平板成形用で、ヒーター付きクロームメッキ鉄板にコ字型スペーサーを挟んだものを用いた。金型温度は、片面は 68℃、もう一方の面は 50℃ にセットした。

【0096】

混合液 1 を金型内に圧送した後 2 分で脱型し、平板を取り出した。この平板を直径 10 mm の円盤状に切り取り、トルエンに一日浸漬したところ、表面部分は溶解したが、板厚中央部分は溶解せずに残った。このことより、得られた平板の中央部は架橋が進行している一方で、表面部分は未架橋のままであることが分かった。

【0097】

また、得られた平板を 87 mm × 87 mm の正方形に切り出し、2 mm × 90 mm × 90 mm の平板成形用コの字型のプレス枠を用いて、片面（重合時に型温が 50℃ であった方の面）に、電解銅箔（Type GTS、厚み 0. 0018 mm、古河サーキットフォイル社製）を重ね合わせ、熱プレスして、板厚み 2 mm の片面銅張り板を得た。熱プレスの条件は、プレス温度 200℃ × 15 分、プレス圧 5 MPa とした。

得られた銅張り積層板の銅箔引き剥がし強さを J I S C 5 0 1 2 に基づいて測定したところ、1. 2 k N / m であった。

【0098】

銅箔引き剥がし強さを測定後において、銅箔が剥がれた樹脂部分を直径 1 0 m m の円盤状に切り取り、トルエンに一日浸漬したところ、プレス前の試験に見られたような表面の溶解は起こらず、全体的に膨潤するのみであった。

また、銅箔引き剥がし強さ測定後の銅箔が剥がれた樹脂部分を 2 6 0 ℃ のハンダ槽に 2 0 秒間浮かばせても、ガスの発生や変形は見られなかった。以上より、熱プレスによって、樹脂の表面部分が一旦溶融して銅箔と接着し、その後架橋して、高い耐熱性を有する架橋樹脂が得られたことが分かった。

【0099】

比較例 1

ジー t ーブチルペルオキシドを添加しない以外は、実施例 1 と同様に成形して、2. 2 m m 厚みの平板を得た。得られた平板を用いて実施例 1 と同様にして板厚み 2 m m の片面銅張り積層板を得た。この片面銅張り板の銅箔の引き剥がし強さを J I S C 5 0 1 2 に基づいて測定したところ、1. 1 k N / m であった。

銅箔引き剥がし強さを測定後において、銅箔が剥がれた樹脂部分を、直径 1 0 m m の円盤状に切り取り、トルエンに一日浸漬したところ、完全に溶解した。また、銅箔引き剥がし強さ測定後の銅箔が剥がれた樹脂部分を 2 6 0 ℃ のハンダ槽に 2 0 秒間浮かばせたところ、溶融・変形し、表面からガスの発生が見られた。以上より、ジー t ーブチルペルオキシドなどの架橋剤を添加しない場合は、熱可塑性樹脂を加熱溶融させても、架橋反応が進行せず、架橋樹脂を得ることができないため、得られた銅張り積層板は耐熱性が劣ることが分かった。

【0100】

比較例 2

スチレンを添加しない以外は、実施例 1 と同様に成形して 2. 2 m m 厚みの平板を得た。得られた平板を直径 1 0 m m の円盤状に切り取り、トルエンに一日浸漬したところ、実施例 1 に見られたような表面の溶解は起こらず、全体的に膨潤するのみであった。

また、この平板を用いて実施例1と同様にして板厚み2mmの片面銅張り積層板を得た。この片面銅張り板の銅箔の引き剥がし強さをJIS C5012に基づいて測定したところ、0.2kN/mであった。

以上より、スチレンなどの連鎖移動剤を添加しない場合は、熱可塑性樹脂を得ることができず、銅箔と熔融・接着しないことが分かった。

【0101】

実施例2

ガラス瓶に、テトラシクロ[6.2.1.1³,6.0²,7]ドデカ-4-エンを25部、テトラシクロ[6.2.1.1³,6.0²,7]ドデカ-9-エン-4-カルボン酸を8部、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量420~480g/eq、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名：AER8049）を8.2部、水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量210g/eq、大日本インキ化学（株）製、商品名：EXA-7015）を4.9部、および連鎖移動剤としてスチレンを0.2部加えて、80℃のオイルバスで加熱・攪拌して、モノマー混合物1を得た。

【0102】

ガラス瓶に攪拌子を入れ、ベンジリデン（1,3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン）（トリシクロヘキシル）ルテニウムジクロリドを0.013部、トルフェニルホスフィン0.00062部を加えた。トルエン0.013部を加えて溶解させた後、激しく攪拌しながらモノマー混合物1を3部加えた。60℃のウォーターバスで加温したところ、加温してから47秒後に重合発熱によるミストの生成が観測され、重合反応が完結した。

得られた重合物はテトラヒドロフランに溶解したので、未架橋であることが分かった。重合物を面板ヒーターで徐々に加熱したところ、210℃で融解して流動するようになったが、更に温度を上げていくと、250℃で流動性がなくなりゴム状物となった。

【0103】

実施例3

100mlのナス型フラスコに、1,4-メタノー-1,4,4a,9a-テト

ラヒドロ-9H-フルオレンを26部、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物を4.2部、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量420~480 g/eq、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名：AER8049）を5.2部、水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量210 g/eq、大日本インキ化学（株）製、商品名：EXA-7015）を3.1部、および連鎖移動剤としてスチレンを0.18部を加えて、80℃のオイルバスで加熱・攪拌して、モノマー混合物2を得た。

【0104】

ガラス瓶に攪拌子を入れ、ベンジリデン（1,3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン）（トリシクロヘキシル）ルテニウムジクロリドを0.024部、トリフェニルホスフィン0.0037部を加えた。トルエン0.013部を加えて均一な溶液とした後、激しく攪拌しながらモノマー混合物2を3部加えた。そのまま70℃のウォーターバスで加温したところ、加温してから47秒後に重合発熱によるミストの生成が観測され、重合反応が完結した。

【0105】

得られた重合物はクロロホルムに溶解したので、未架橋であることが分かった。重合物溶液のガスクロマトグラフィーによる残留モノマーを定量したところ、ノルボルネン系モノマー全体（1,4-メタノー1,4,4a,9a-テトラヒドロ-9H-フルオレン+5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物）の反応率は98%であった。重合物を面板ヒーターで徐々に加熱したところ、170℃で融解して流動するようになったが、更に温度を上げていくと、230℃で流動性がなくなりゴム状物となった。

【0106】

【発明の効果】

本発明の樹脂は熱可塑性を有し、かつ、加熱溶融により容易に架橋させることができるので、高い耐熱性を有する架橋樹脂を効率よく得ることができる。

本発明の熱可塑性樹脂を他の材料と重ね合わせて、加熱溶融し、架橋することにより、架橋樹脂複合材料を効率よく得ることができる。また、前記他の材料として銅箔を使用し、本発明の熱可塑性樹脂を銅箔と重ね合わせて熱プレスするこ

とにより、銅箔と架橋樹脂との接着強度に優れる架橋樹脂銅張り積層板を、生産性よく製造することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

ノルボルネン系モノマーを塊状重合して得られる後架橋可能な熱可塑性樹脂およびその製造方法、並びに架橋樹脂複合材料および架橋樹脂銅張り積層板の製造方法を提供する。

【解決手段】

ノルボルネン系モノマーを、メタセシス重合触媒、架橋剤及び連鎖移動剤の存在下に塊状重合することを特徴とする後架橋可能な熱可塑性樹脂の製造方法、この製造方法により得られる熱可塑性樹脂、この熱可塑性樹脂を加熱溶融、架橋する工程を有する架橋樹脂の製造方法、前記熱可塑性樹脂を他の材料と重ね合わせ、該熱可塑性樹脂を加熱溶融し、架橋する工程を有する架橋樹脂複合材料の製造方法、及び前記熱可塑性樹脂を銅箔と重ね合わせ、該熱可塑性樹脂を加熱溶融し、架橋する工程を有する架橋樹脂銅張り積層板の製造方法。

【選択図】 なし。

認定・付加情報

| | |
|---------|----------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2002-219255 |
| 受付番号 | 50201111587 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第六担当上席 0095 |
| 作成日 | 平成14年 7月30日 |

<認定情報・付加情報>

| | |
|-------|-------------|
| 【提出日】 | 平成14年 7月29日 |
|-------|-------------|

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 1 9 2 5 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 9 1 1 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号

氏 名

日本ゼオン株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.